

(54) PARTIALLY REDUCED NAPHTHALENE DERIVATIVE

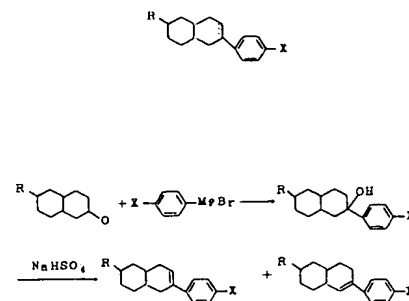
(11) 59-141527 (A) (43) 13.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-15248 (22) 1.2.1983
 (71) CHISSO K.K. (72) SHIGERU SUGIMORI(3)
 (51) Int. Cl. C07C25/22, C07C43/192, C09K3/34//G02F1/13, G09F9/00

NEW MATERIAL: A 2-substituted-6-(4-halogenophenyl)octahydronaphthalene of the formula (R is H, 1~10C alkyl or alkoxy; X is F or Cl).

EXAMPLE: 2-Propyl-6-(4-fluorophenyl)-1,1a,2,3,4,4a,7,8-octahydronaphthalene.

USE: Useful as one component in liquid crystal compositions, having a relatively high clear point and small optical anisotropic value (Δn), capable of reducing the driving voltage of liquid crystals, and applicable to display cells.

PREPARATION: As shown in the reaction formulas, a 2-substituted-decalin-6-one is reacted with a 4-halogenophenylmagnesium bromide to give a 2-substituted-6-(4-halogenophenyl)decalin-6-ol, which is then dehydrated in the presence of potassium hydrogensulfate as a catalyst to afford the aimed compound of the formula.

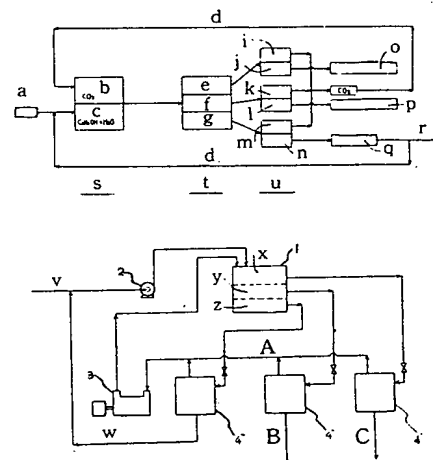


(54) METHOD FOR CONCENTRATING AQUEOUS SOLUTION OF ETHANOL

(11) 59-141528 (A) (43) 14.8.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-14499 (22) 2.2.1983
 (71) MITSUBISHI KAKOUKI K.K. (72) SHIYOUZABUROU SAITOU(2)
 (51) Int. Cl. C07C31/08, C07C29/76

PURPOSE: To concentrate an aqueous solution of ethanol in a low concentration advantageously in respects of heat economy in a high degree even by one-stage extraction, by separating the aqueous solution of ethanol into three phases of vapor phase, light liquid phase and heavy liquid phase with gaseous carbon dioxide under a high pressure in a supercritical state or pseudocritical state as an extracting agent.

CONSTITUTION: Gaseous carbon dioxide under a high pressure in a supercritical state or pseudocritical state is dissolved in an aqueous solution of ethanol in an extraction tank 1 to develop three phases of vapor phase, light liquid phase and heavy liquid phase in the above-mentioned extraction tank 1, and the respective phases are then taken out of the extraction tank 1 and separated into flash tanks 4', 4'' and 4'''. The phases are then separated into the gaseous carbon dioxide and aqueous solution of ethanol, and the aimed aqueous solution of ethanol in a high concentration is obtained advantageously from the system of an aqueous solution of ethanol in a low concentration obtained by the fermentation method, etc. This method has the following advantages; The extracting agent is easily handled and separated from the aimed substance without requiring a large quantity of heat of good quality as in the distillation method, and the pressure is adjusted more easily and the concentration degree is higher than in the conventional liquid-liquid extraction method.



A: recycled gaseous carbon dioxide, B.C: concentrated aqueous ethanol, a: charging solution, b.i.k.m.x: vapor phase, c.j.l.n: liquid phase, d: circulation, e: vapor phase, f.y: light liquid phase, g.z: heavy liquid phase, o.p: concentrated aqueous solution of C_2H_5O , q: solution rich in H_2O , r: discarding, s: under low pressure, t: under high pressure, u: under reduced pressure, v: raw material aqueous ethanol, w: recycled aqueous ethanol

(54) PRODUCTION OF RESORCIN

(11) 59-141530 (A) (43) 14.8.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-15400 (22) 3.2.1983
 (71) MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K. (72) HIROAKI NAKAGAWA(2)
 (51) Int. Cl. C07C39/08, C07C37/08//B01J27/18

PURPOSE: To obtain resorcin in high yield, by decomposing m-diisopropylbenzene dihydroperoxide, obtained by oxidizing m-diisopropylbenzene, and containing an oxidation by-product with an acid in the presence of a heteropolyacid as a catalyst under specific conditions.

CONSTITUTION: m-Diisopropylbenzene dihydroperoxide, obtained by oxidizing m-diisopropylbenzene, and containing an oxidation by-product, e.g. m-(2-hydroxy-2-propyl)- α,α -dimethylbenzyl hydroperoxide, is decomposed with an acid in the presence of a heteropolyacid, particularly molybdophosphoric acid, molybdosilicic acid, tungstophosphoric acid or tungstosilicic acid as an acid decomposition catalyst at 40~110°C, preferably about 50~100°C under refluxing conditions until the acid decomposition ratio become 92~99.5 equivalent %, preferably about 94~99 equivalent % to give the aimed resorcin in high yield.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—54130

⑪ Int. Cl.³

C 07 C 13/47

43/18

43/188

49/323

49/35

49/792

49/84

61/13

61/15

識別記号

庁内整理番号

7248—4H

7419—4H

7419—4H

7824—4H

7824—4H

7824—4H

7824—4H

7188—4H

7188—4H ※

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月31日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 32 頁)

⑭ 水素化されたナフタレン類

① 特 願 昭56—127672

② 出 願 昭56(1981)8月14日

優先権主張 ②1980年8月14日 ③スイス(C
H)④6130/80—4

⑤ 発 明 者 アルトウール・ボラー

スイス国4102ビニンゲン・ベン

ケンシユトラ—セ65

⑦ 出 願 人 エフ・ホフマン—ラ・ロシュ・

ウント・コンパニー・アクチエ

ンゲゼルシャフト

スイス国バーゼル・グレンツア

ーヘルストラッッセ124—184

⑧ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

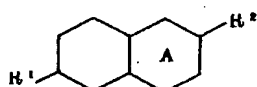
明 細 書

1 発明の名称

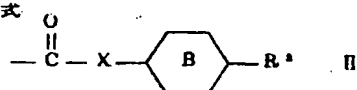
水素化されたナフタレン類

2 特許請求の範囲

1. 一般式



式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは第二の環とトランス結合しており；R¹は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を被わし；R²はシアノ、炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



の化合物。

のエステル基を被わすかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を被わし；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を被わしそしてR³はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を被わすか、或いは環Bはトランス—1,4—二置換されたシクロヘキサン環を被わし且つXは酸素を被わしそしてR³はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を被わし；そしてアルキル及び／またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

2. 環Aが飽和されている特許請求の範囲第

1項記載の化合物。

3. R^1 が式IIのエステル基を換わす特許請求の範囲第1項または2項記載の化合物。

4. 式IIのエステル基における環Bが芳香環である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

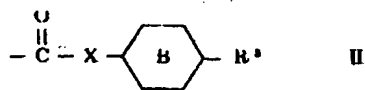
5. 式IIのエステル基におけるXが酸素を換わす特許請求の範囲第3項または第4項記載の化合物。

6. 式IIのエステル基における R^2 がシアノまたは直鎖状のアルキル基、好ましくはシアノを換わす特許請求の範囲第3～5項のいずれかに記載の化合物。

7. R^2 がシアノ、直鎖状のアルキル基または、環Aが飽和されている場合には、さらに直鎖状のアルコキシ基を換わす特許請求の範囲第1項または第2項記載の化合物。

8. R^2 がシアノまたは直鎖状のアルキル基

炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



のエステル基を換わすかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を換わし；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を換わしそして R^1 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を換わすか、或いは環Bはトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を換わし且つXは酸素を換わしそして R^1 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルを換わし；そ

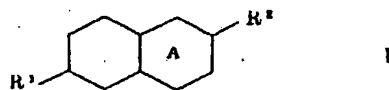
を換わす特許請求の範囲第7項記載の化合物。

9. R^1 が直鎖状のアルキル基を換わす特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の化合物。

10. 液晶混合物における成分としての特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物。

11. 少なくとも2種の成分を含有し、そのうちの少なくとも1成分が特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物である液晶混合物。

12. 一般式



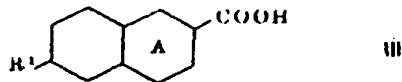
式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは第二の環とトランス結合しており； R^1 は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を換わし； R^2 はシアノ、炭

素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式

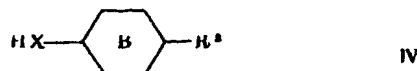
してアルキル及び／またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

の化合物を製造するにあたり、

(a) R^2 が式IIのエステル基を換わす式Iの化合物を製造するために、一般式



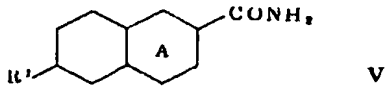
式中、 R^1 及びAは上記の意味を有する、の化合物またはその反応性誘導体を一般式



式中、X、B及び R^1 は上記の意味を有する、

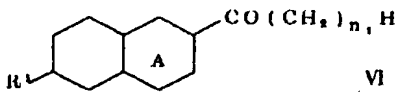
の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

(b) R^2 がシアノを換わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^1 及び A は上記の意味を有する、
の化合物を脱水するか、

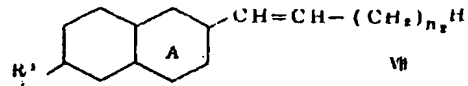
(c) R^2 が炭素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状の
アルキル基を換わす式 I の化合物を製造するため
に、一般式



式中、 n_1 は 0 ~ 10 の整数を表わし、そ
して R^1 及び A は上記の意味を有する、
の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反
応させるか、

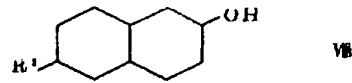
(d) R^2 が炭素原子 2 ~ 11 個を含む直鎖状の

アルキル基を換わす式 I の化合物を製造するた
めに、一般式



式中、 n_2 は 0 ~ 9 の整数を表わし、そし
て R^1 及び A は上記の意味を有する、
の化合物を酸触媒添加するか、或いは

(e) 環 A が飽和され、そして R^2 が直鎖状のア
ルコキシ基を換わす式 I の化合物を製造するた
めに、一般式

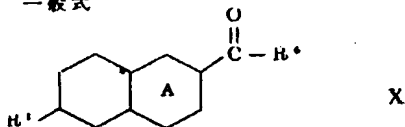


式中、 R^1 は上記の意味を有する、
の化合物をエーテル化する
ことを特徴とする前記一般式 I の化合物の製造方

法。

1.3. 電子光学 (electro-optical) 目的
のための特許請求の範囲第 1 項記載の化合物の使
用。

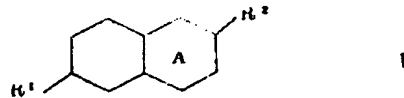
1.4. 一般式



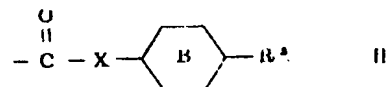
式中、環 A は飽和されているかまたは芳香
環であり、存在し得る飽和環 A は第二の環
とトランス結合しており、 R^1 は炭素原子
1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキルまたは
アルコキシ基を換わし、そして R^2 は水素、
塩素、ヒドロキシもしくはアミノ基または
炭素原子 1 ~ 10 個を含む直鎖状のアルキ
ル基を換わす、
の化合物、

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



式中、環 A は飽和されているかまたは芳香
環であり、存在し得る飽和環 A は第二の環
とトランス結合しており、 R^1 は炭素原子
1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキルまたは
アルコキシ基を換わし、 R^2 はシアノ、炭
素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキル
基、一般式



のエステル基を換わすかまたは、環 A が飽
和されている場合には、さらに炭素原子 1

～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を表わし；式IIのエステル基において、R²は芳香環であり且つXは酸素または硫黄を表わしそしてR³はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、或いは環状はトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を表わし且つXは酸素を表わし、そしてR³はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を表わし；そしてアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

の新規な水素添加されたナフタレンに関する。

また、本発明は式Iの化合物の製造方法、該化合物を含む液晶混合物並びに電子光学装置におけるその使用に関する。

て通している。

シアノ基を含む式Iの化合物は誘電率の高度の正の異方性($\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$ 、但し ϵ_{11} は分子の縦軸に沿った誘電率を表わし、 ϵ_{\perp} はそれに垂直な誘電率を表わす)を示す。一方、R²またはR³がアルキル基を表わす式Iの化合物は誘電率の小さな異方性のみを有している。

電場において、誘電率の正の異方性を有する液晶性化合物及び混合物はそれ自体、電場の方向と平行にその最も大きい誘電率の方向で配向する。この効果はなかでも、ジエー・エツチ・ハイルマイアー(J. H. Heilmeyer)及びエル・エー・ザノニ(L. A. Zanoni)[Applied Physics Letters 13, 91(1968)]により報告されている埋没分子(embedded molecules)及び液晶分子間の相互作用[ゲスト-ホスト(guest-host)相互作用]に用いられる。誘電場配向の

本発明の範囲内において、「直鎖状のアルキル基」なる表現は、示した炭素原子の数に応じて、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びウンデシルを表わし、そして「直鎖状のアルコキシ基」なる表現は、該アルキルに対応して、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ及びウンデシルオキシを表わす。

本発明によつて提供される化合物は液晶混合物における成分として特に価値あるものである。R²が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物はその自体が高度の液晶性である。式Iの他の化合物、即ちR²がシアノまたは直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わす化合物はなかでも液晶混合物におけるドーピング(doping)剤とし

更に重要な応用は、エム・シャット(M. Schadt)及びダブリュー・ヘルフリツヒ(W. Helfrich)[Applied Physics Letters 18, 127(1971)]によつて発見された回転セル(rotation cell)並びにMolecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355(1972)に記載されたケル・セル(Kerr cell)である。

上記の電子光学回転セルは本質的に透明な電極を有するコンデンサーであり、その誘電率は $\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$ であるネマティック(nematic)結晶から生じる。液晶の分子の縦軸は電場のない状態ではコンデンサー・プレート間にねじれた状態で配列され、このねじれ構造(twisting structure)は分子の与えられた壁配向(wall orientation)によつて決定される。コンデンサー・プレートに電位を与えた際、分子はそれ自体が電場の

方向においてその縦軸に整い（即ちプレートの面に垂直）、これによつて偏光はもはや誘電体において回転しない（液晶はプレートの面に対して単軸垂直になる）。この効果は可逆的であり、そしてコンデンサーの光学的透過率を電気的に調節するために用いることができる。

本発明によつて提供される化合物は、置換基の性質に応じて、誘電率の異なる異方性を示すために、加えて本化合物は使用する電子光学セルの混合物の閾値電位 (threshold potential) を調節するために用いることができる。

また、 R^1 が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物は、特に同様な低融点を有する公知のエステルと比較して、殊に大きなネマティック・メソフェイズ (nematic mesophase) 範囲を示すことがわかった。更に、本化合物は良好な化学的安定性、低粘度、容易な配向性及びヤスメティック

な (smectic) 傾向を有し、そして本化合物は表示装置において高解像のコントラストを示す。

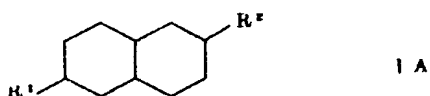
R^2 がシアノ、アルキルまたはアルコキシを表わす式Iの化合物はすぐれた化学的安定性及び低粘度を有している。従つて、それらは粘度、従つてまた液晶混合物の電子光学操作時間を改善する際に特に適している。更に、これらの化合物が高沸点（従来普通のドーピング剤と比較して）であることはあらかじめ決められた比において混合物の正確な製造を容易にする。その理由はこの場合に蒸発を極めて低レベルに保持し得るためである。

本発明における化合物は無色であり、そして高解像のUV安定性を示す。その理由は本化合物が短波長を吸収し、そして更に小さな消光 (extinction) をもつためである。光学的異方性は分子構造に従つて異なる；一般に異方性は分子の不飽和部分が多くなればなるほど大きくなる。従つて、本

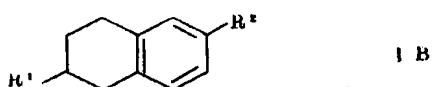
発明によつて提供される化合物の適当な選択により、混合物の光学的異方性を変えることができる、即ち、そのコントラストを与えられたセルにおいて最適にすることができる。

更に、本発明によつて提供される化合物は全て公知の液晶と良好な混和性を有している。

本発明によつて提供される式Iの化合物は一般式



のトランスデカリンまたは一般式

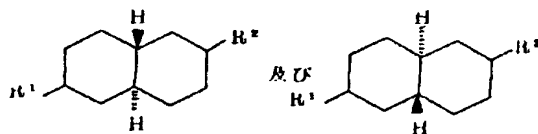


式中、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、のテトラリン（1, 2, 3, 4-テトラヒドロナ

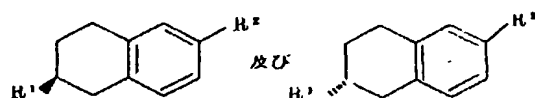
フタレン）である。

本発明によつて提供される化合物は少なくとも1つのキラル (chiral) 中心を含み、従つて光学的活性またはラセミ体混合物として存在し得る。

特記せぬ限り、以下に式Iと称する化合物は一般にラセミ体として示す、即ち式



の化合物からなるラセミ体としての式I Aの化合物並びに式



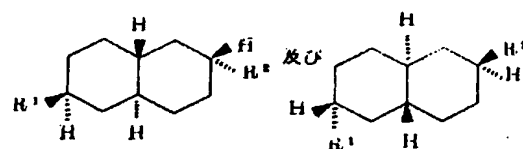
の化合物からなるラセミ体としての式I Bの化合物

物である。

記号(■)は置換基に対応する結合が上を指していること(図面の面の上;β-位置)、そして記号(□)は置換基に対応する結合が下を指していること(図面の面の下;α-位置)を授けず。

本発明の範囲内において、また式I、IA及びIBに代換される同族体を残りのデカリン類及びテトラリン類に対して用いることができる。

本発明に従つて製造される種々な化合物の¹H-NMRスペクトルを基準にして、式IAの化合物における置換基R²は赤道線の位置にあることが仮定される。置換基R¹の位置は明らかにすることができない。しかしながら、該デカリンエステル類の明らかな液相特性に基づき、置換基R¹は赤道線の位置にあることが推定される。この推定が正しいならば、式IAの化合物は式



式中、R¹及びR²は上記の意味を有する、の化合物からなるラセミ体であろう。しかしながら、R¹及びR²が同一の意味を有する化合物は例外であり、その理由はこの場合に上記式の双方が同一であり、そして光学的不活性形に対応するからである。

式Iに含まれる化合物の中で、ラセミ化合物が好ましい。

更に、式IA及びIBの化合物の中で、式IAの化合物が好ましい。更に、式Iの化合物の中で、R²が式IIのエステル基を表わす化合物が好ましい。式IIの好ましいエステル基は環状が芳香族で

あるもの、そしてXが酸素であるものであり、好ましい基R²はシアノ基及びアルキル基、特にシアノ基である。従つて特に好ましい液相成分はトランス-デカリン-2-カルボン酸フェニルエステル、特にトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルである。好ましいドーピング剤は、R²がシアノ基またはアルキル基、特にシアノ基を表わす式Iの化合物である。式Iの化合物において、R¹によつて表わされる好ましい基はアルキル基である。R¹またはR²によつて表わされる好ましいアルキル及びアルコキシ基は炭素原子1~8個を含むもの、特に炭素原子3~7個を含むものである。式IIのエステル基においてR²で表わされるアルキル及びアルコキシ基の中で、炭素原子1~7個、特に炭素原子1~5個を含むものが好ましい。

次のものは式Iの化合物の好ましい例である：

6-メチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-エチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ヘキシル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ヘプチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-オクチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-メチル-トランス-デカリン-2-カルボ

ボン酸 p-プロピルオキシフェニルエステル、
 6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-プロピルオキシフェニルエステル、
 6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-ペンチルオキシフェニルエステル、
 6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-ペンチルオキシフェニルエステル、
 6-メトキシトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-エトキシトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-プロピルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-ブチルオキシトランス-デカリン-2-
 カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-ペンチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、

-カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、
 6-プロピルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-ペンチルフェニルエステル、
 6-ペンチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-ペンチルフェニルエステル、
 6-ヘプチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-ペンチルフェニルエステル、
 6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、
 6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボ
 ン酸 p-シアノフェニルチオエステル、
 6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル
 6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、
 6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、

6-ヘキシルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-ヘプチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-オクチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、
 6-プロピルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、
 6-ペンチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、
 6-ヘプチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、
 6-プロピルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、
 6-ペンチルオキシトランス-デカリン-2
 -カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、
 6-ヘプチルオキシトランス-デカリン-2

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシ
 ルエステル、
 6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボ
 ン酸 トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシ
 ルエステル、
 6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシ
 ルエステル、
 6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシ
 ルエステル、
 6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシ
 ルエステル、
 6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
 ボン酸 トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ

ルエステル、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

6-ペンチルオキシトランス-デカリン-2
-カルボニトリル、

2-エチル-6-プロピルトランス-デカリ
ン、

2-エチル-6-ペンチルトランス-デカリ
ン、

2-エチル-6-ヘプチルトランス-デカリ
ン、

2, 6-ジプロピルトランス-デカリン、

2-ブチル-6-プロピルトランス-デカリ
ン、

2-ペンチル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ペンチル-6-ブチルトランス-デカリ
ン、

ボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボ
ン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボ
ニトリル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

2, 6-ジペンチルトランス-デカリン、

2-ヘキシル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ヘキシル-6-ペンチルトランス-デカ
リン、

2-ヘプチル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ヘプチル-6-ブチルトランス-デカリ
ン、

2-ヘプチル-6-ペンチルトランス-デカ
リン、

2-プロピルオキシ-6-プロピルトランス
-デカリン、

2-プロピルオキシ-6-ペンチルトランス
-デカリン、

2-プロピルオキシ-6-ヘプチルトランス
-デカリン、

2-ペンテルオキシ-6-プロピル-トランス
-デカリン、

2-ペンテルオキシ-6-ペンテル-トランス
-デカリン、

2-ペンテルオキシ-6-ヘプテル-トランス
-デカリン、

2-ヘプテルオキシ-6-プロピル-トランス
-デカリン、

p-シアノフェニル-2-メチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-エチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ブチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3,

p-プロピルフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ブチルフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-ペンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-プロピルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ペンチルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘプチルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ペンチルオキシ-1,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘキシル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘプチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-オクチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-プロピル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ヘプチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-ペンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-ペンチルオキシ-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-ペンチルオキシ-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メトキシフェニル-2-ペンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-エトキシフェニル-2-ペンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルオキシフェニル-2-ペンチル-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-エトキシフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)-2-プロピル-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ヘキシル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

8-(p-エトキシフェニル)2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエート、

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキシル)2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキシル)2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)

2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ヘキシル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ

-6-ナフトニトリル、

2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトニトリル、

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトニトリル、

2-ペンチルオキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトニトリル、

2, 6-ジプロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトレン、

2-プロピル-6-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトレン、

2-プロピル-6-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトレン、

2-ペンチル-6-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトレン、

2, 6-ジペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトレン、

2-ベンチル-6-ヘプチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-ヘプチル-6-プロピル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

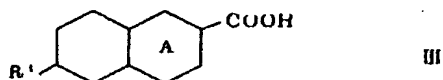
2-ヘプチル-6-ベンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-プロピルオキシ-6-ベンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

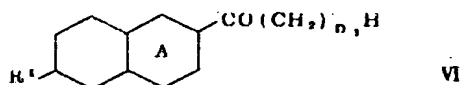
2-ベンチルオキシ-6-ベンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

式Iの化合物は、本発明に従えば

(a) R^1 が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



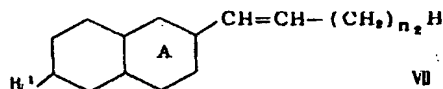
式中、 R^1 及びAは上記の意味を有する、



式中、 n_1 は0~10の整数を表わし、そして R^1 及びAは上記の意味を有する、

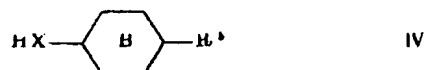
の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反応させるか、

(d) R^1 が炭素原子2~11個を含む直鎖状のアルキル基を表わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



式中、 n_2 は0~9の整数を表わし、そして R^1 及びAは上記の意味を有する、
の化合物を接触水素添加するか、或いは

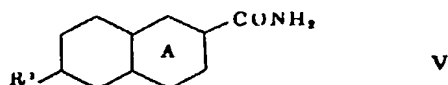
の化合物またはその反応性誘体を一般式



式中、X、B及び R^1 は上記の意味を有する、

の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

(b) R^1 がシアノを表わす式Iの化合物を製造するためには、一般式

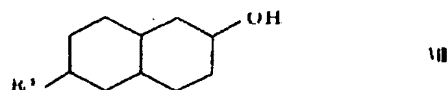


式中、 R^1 及びAは上記の意味を有する、

の化合物を脱水するか、

(c) R^1 が炭素原子1~11個を含む直鎖状のアルキル基を表わす式Iの化合物を製造するためには、一般式

(e) 環Aが飽和され、そして R^1 が直鎖状のアルコキシ基を表わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



式中、 R^1 は上記の意味を有する、

の化合物をエーテル化する

ことによつて製造することができる。

式IIIの化合物またはその反応性誘導体、例えば無水物または酸ハライドの式IVの化合物またはその適当な塩、例えばナトリウム塩によるエステル化はそれ自体公知の方法において行うことができる。式IIIの酸と式IVの化合物との反応は不活性有機溶媒の存在下においてまたは溶媒なしに、酸触媒の酸例えば硫酸またはハロゲン化水素酸の存在下において有利に行われる。しかしながらまた、

この反応をN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド及び4-(ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において行うことができる。しかしながら、好ましい方法は式IIIの化合物の酸塩化物(反応式3における式IX)を式IVの化合物と反応させることからなる。この反応は不活性有機溶媒、例えばエーテル例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素等中にて有利に行われる。反応中に遊離する塩化水素を結合させるために、酸結合剤例えば第三級アミン、ピリジン等を用いることが有利である。好ましくは同時に溶媒としての役割を果たすように大過剰量の酸結合剤を用いる。温度及び圧力は臨界的ではなく、一般にこの反応は大気圧並びに室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。

式Vの化合物の脱水は適当な脱水剤、例えばオ

キシ塩化リン、五酸化リン、塩化チオニル、酢酸無水物または特にベンゼンスルホニルクロライド等を用いて行うことができる。この脱水は不活性有機溶媒例えば炭化水素またはハロゲン化された炭化水素中にて、必要に応じて塩基例えば酢酸ナトリウム、ピリジンまたはトリエチルアミンの存在下において行うことができる。しかしながらまた、この反応は有機溶媒を用いずに行うこともできる。この反応は好ましくは約50℃乃至反応混合物の運搬温度間の温度で行われる。圧力は臨界的ではなく、この反応は大気圧下で有利に行われる。

塩基例えば水酸化カリウム、ナトリウムエチレート、カリウムエチレート等の存在下における式VIの化合物とヒドラジンとの反応は、不活性有機溶媒例えばジメチルスルホキシドまたはアルコール例えばエタノール、ジエチレングリコールもし

くはトリエチレングリコール等中にて有利に行われる。一般に生じるヒドラゾンは昇温下、例えば約200℃でのみ分解される。しかしながら溶媒としてジメチルスルホキシドを用いた場合、この分解は度々室温ですでに生じる。分解温度が反応混合物の沸点以上である場合には、昇圧下で操作する必要がある。好ましい方法はハングーミンロン(Huang-Minlon)法に従って反応を行うことからなる。即ち、式VIのケトン水を混和性の高沸点溶媒例えばジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール中にて、ヒドラジン水和物及び水酸化カリウムと共に蒸流下で加熱し、次いでヒドラゾンが分解するまで水を留去し、そして還元が終了するまで混合物を蒸流下で煮沸させることからなる。

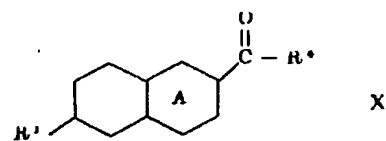
少量の化合物の接触水素添加は普通の水素添加溶媒例えばパラジウム、白金、ラネーニッケル等

を必要に応じて不活性担体物質に担持させて用いて行うことができる。パラジウム及び白金が好ましい溶媒である。用いる溶媒は不活性有機溶媒例えば飽和アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等；例えばエタノール、ジオキサン、酢酸エチルまたは氷酢酸であることができる。有利にはこの触媒の水素添加を塩基例えばトリエチルアミンまたはテール(ジメチルアミノ)ピリジンの添加によつて行う。接触水素添加を行う際の温度及び圧力は臨界的ではない。有利にはこの接触水素添加を室温乃至混合物の沸点間の温度及び約1〜約5気圧の圧力下で行う。

式IIIの化合物をエーテル化するために、対応するアルコレート(例えばナトリウムアルコレート)を対応するアルキルハライド、好ましくは臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることが有利である。アルコレートはそれ自体公知の方法

に於いて、例えばアルコールをアルカリ金属またはアルカリ金属水素化物と反応させて得ることができる。このエーテル化は有利には不活性有機溶媒例えば炭化水素またはエーテル中で行われる。好ましい具体化例は式IIIのアルコールを必要に応じてヨウ化ナトリウムの存在下においてモノグリム中で水素化ナトリウム及び臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることからなる。温度及び圧力は臨界的ではない。しかしながら、この反応は好ましくは大気圧及び室温で行われる。

式IVの化合物は公知の化合物であるかまたは公知の化合物の同族体である。式III及びV～IXの化合物は新規のものであり、本発明の目的を構成するものである。式IIIの鹽は主として液晶特性を有している。式III、V、VI及びIXの化合物は一般式

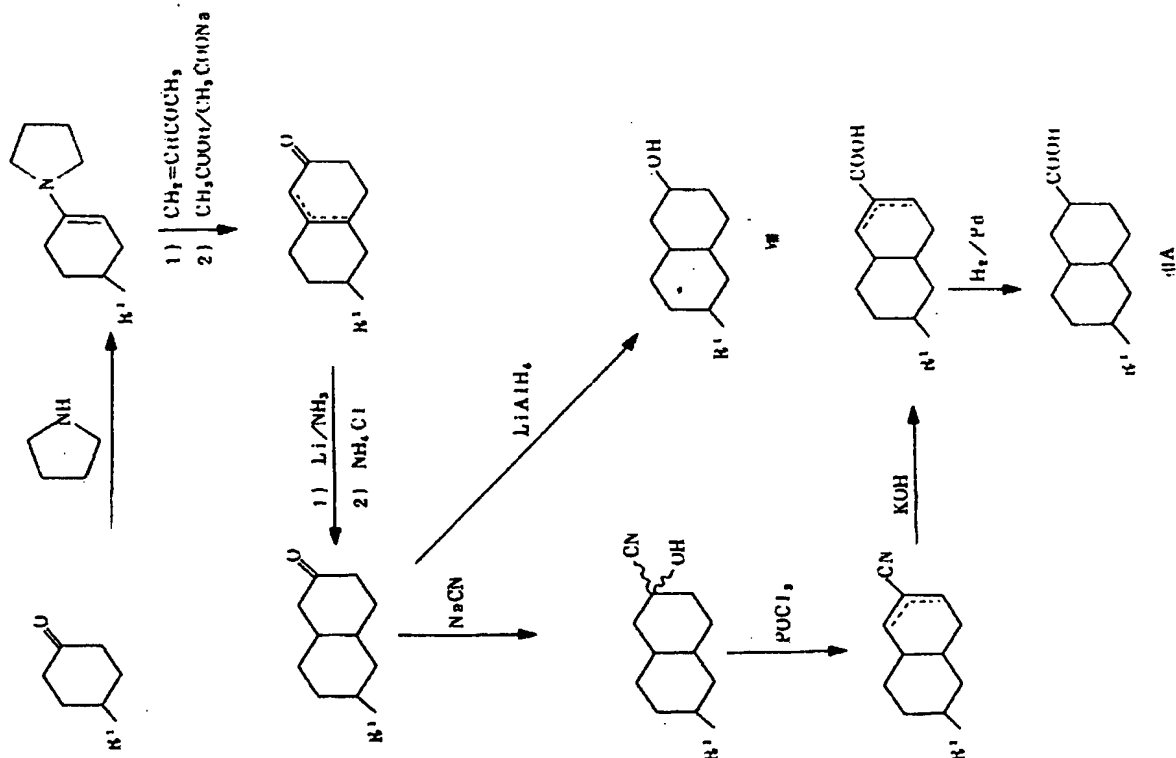


式中、 R^1 及び A は上記の意味を有し、そして R^2 は水素、塩素、ヒドロキシもしくはアミノ基または炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を表わす、

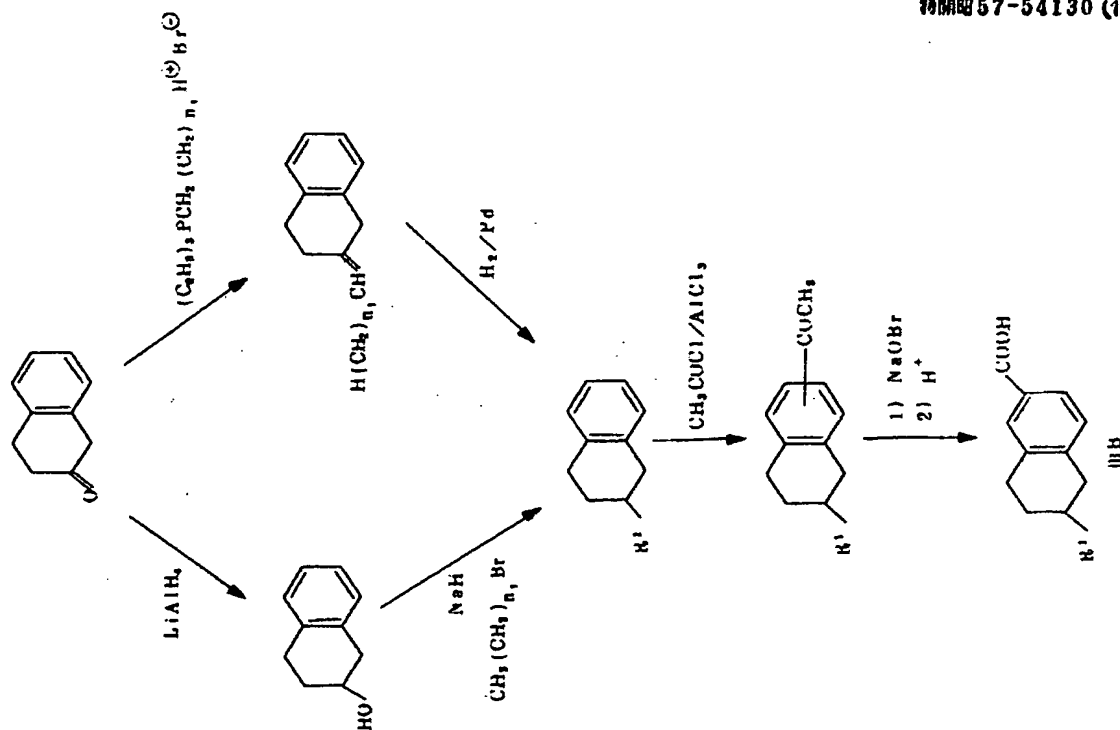
の群にまとめることができる。

式III及びV～IXの新規な化合物は次の反応式1～3に従って製造することができる；反応式中、 R^1 、 A 、 n_1 及び n_2 は上記の意味を有し、 n_1 は1～10の整数を表わし、記号(〰)は側鎖基が α -または β -位置(式の面の下または上)にあることを示し、点線(---)はこれによつて表わされた結合の1つが二重結合であることを示す。

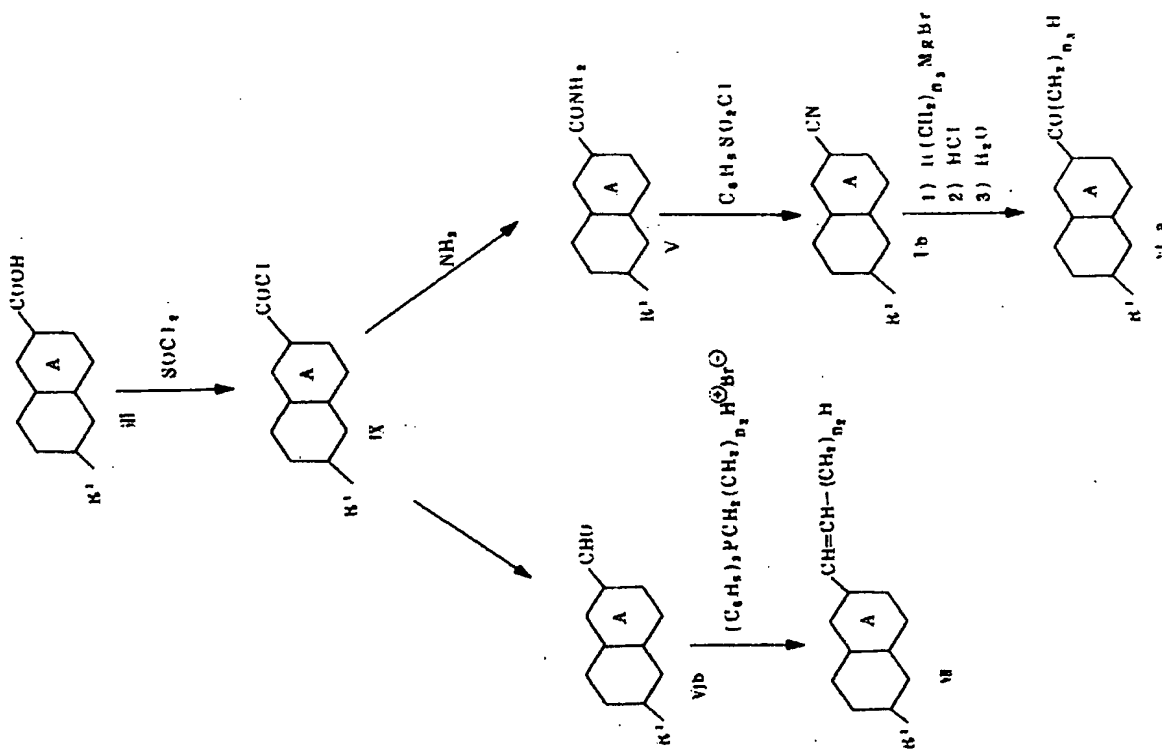
反応式 1



反応式 2



反応式 3



シクロヘキサノンとピロリジンとの反応(反応式1による)は例えば触媒量のp-トルエンスルホン酸を用いてトルエン中で行うことができる。生じる水を水分離器によつて分離することが有利である。

1-ピロリジニル-1-シクロヘキサノンとメチルビニルケトンとの反応は最も適当には無水トルエン中にて且つ不活性ガス雰囲気下で、メチルビニルケトンを滴下し、数時間後、酢酸ナトリウム/酢酸溶液を滴下しながら、混合物を還流下で加熱することによつて行われる。かくして6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{9,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物が得られ、このものを分離せずに用いることができる。

不飽和ケトンの混合物の還元は例えば液体アンモニア中のリチウムを用いて行うことができる。

で、約200℃に加熱して行うことができる。酸化にしろして抽出した後、対応するオクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレンカルボン酸及びオクタヒドロ- Δ^9 -ナフタレンカルボン酸の混合物が得られる。

不飽和酸の後加水素添加は普通の水素添加触媒例えばパラジウム、白金、ラネーニッケル等を必要に応じて不活性担体物質に担持させた触媒を用いて行うことができる。溶媒は飽和したアルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等、好ましくはエタノールであることができる。通常シス異性体をなお含む生じる式IIIの粗製のトランス-デカリン-2-カルボン酸を再結晶及び高真空下で昇華によつて精製することができる。

場合によつてはシス異性体との混合物である上記のトランス-デカリン-2-オンの式IIIのアルコールへの転化は例えばテトラヒドロフラン、ジ

塩化アンモニウムを添加しそして処理した後、シス-デカリン-2-オンとの混合物として対応するトランス-デカリン-2-オンが得られる。

不活性有機溶媒(例えばエーテル)に溶解したデカリン-2-オン混合物を、例えばシアニ化ナトリウム溶液及び塩酸を用いて約0℃で対応するシアノヒドリン混合物に転化することができる。

シアノヒドリン混合物の脱水は適当な脱水剤例えばオキシ塩化リン、五酸化リン等を用いて、不活性有機溶媒または溶媒混合物、好ましくはピリジン、ベンゼン等中で還流下で加熱して行うことができる。かくして得られるオクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボニトリル及びオクタヒドロ- Δ^9 -ナフタレン-2-カルボニトリルの混合物を分離せずに用いることができる。

不飽和ニトリルの混合物のケン化は例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウム溶液を用い

エチルエーテル等の如き不活性有機溶媒中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。得られる粗製の式IIIの生成物を再結晶及びクロマトグラフィーによつて精製することができる。

反応式2によれば、2-テトラロンを、例えばアルキルトリフエニルホスホニウムブロマイドによるピツタイヒ(Wittig)アルキル化によつて、対応する2-アルキリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンに転化することができる。この反応は有利には不活性有機溶媒例えばエーテルまたは飽和したもしくは芳香族炭化水素、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、トルエン等中にて、室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。用いる塩基は好ましくはアルカリ金属アルコール例えばカリウムtert-ブチレート及びナトリウムメチレートである。

2-アルキリデン-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの酸酐水素添加は上記の式Ⅲの化合物の水素添加と同様の方法で行うことができる。

2-テトラロンのアルコールへの置換は例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の如き不活性有機媒質中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。

アルコール（またはアルコール）の2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンへのエーテル化は、上記の式Ⅲのアルコールのエーテル化と同様の方法で行うことができる。

2-アルキル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンまたは2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンをそれ自体公知の方法において、フリーデルクラフツ (Friedel-Crafts) アシル化によつて、例えばジクロロメタン中の塩化アセチル及び塩化アルミニウムを用

いて、そして好ましくはジオキサン中の次亜臭素酸ナトリウムで酸化して、対応する1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の混合物に転化することができる。この混合物を再結晶によつて分離することができる；しかしながら、対応するアミドの分離がより簡単である。

式Ⅲのカルボン酸をそれ自体公知の方法において、例えば塩化チオニルを用いて、式Ⅳの酸塩化物に転化することができる。

式Ⅳの酸塩化物の対応する式Ⅴのアミドへの転化は例えば不活性有機媒質（例えばジクロロメタンの如きハロゲン化された炭化水素）中のガス状アンモニアを用いて行うことができる。

式Ⅴのアミドの脱水による式Ⅰbのニトリルの生成は上にすでに述べた。

式Ⅰbのニトリルをグリニャール溶液、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の如きエーテル中の対応するアルキルマグネシウムブロマイドの溶液でアルキル化し、塩化水素ガスの導入によつてイミン塩酸塩に転化することができる。次にこのものを水と共にやや加熱して式Ⅵaのケトンに転化することができる。

更に、上記の式Ⅳの酸塩化物をそれ自体公知の方法において、例えば酢酸炭化水素中の水素及び部分的に不活性化されたパラジウム酸媒によるローゼンムント (Rosenmund) 反応によつて、式Ⅵbのアルデヒドに転化することができる。

最後に、式Ⅵbのアルデヒドを、上記の2-テトラロンのアルキル化と同様の方法で、ピツタイビ・アルキル化によつて式Ⅶの化合物に転化することができる。

式Ⅰの光学的活性化合物を製造するために、式

ⅢまたはⅣの化合物を有利にはそれ自体公知の方法であるラセミ体分割法に従つて（ジアステレオマーアミドまたはエステルを経て）光学的対称体に分割し、そして更に同様の方法で反応させる。例えば式ⅢAの酸（4箇のキラール中心を有する）をβ-フェニルエチルアミンと反応させ、得られるジアステレオマーアミドを分離し、次いで光学的活性酸に加水分解することができる。

式Ⅰの化合物は1個またはそれ以上の式Ⅰの化合物からなる混合物の状態で、或いは他のネマティック及び/または非ネマティック物質、例えばシッフ (Schiff) 塩基、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、フェニルベンゾエート、シクロヘキサノールカルボン酸ノエニルエステル、β-フェニル、ターフェニル、フェニルシクロヘキサノール、ケイ酸酸誘導体、フェニルビリミジン、ジフェニルビリミジン、シクロヘキシルフェニルビリミジン、フェニルジ

オキサン等の酢からの物質との混合物の状態で用いることができる。かかる化合物は当業者にとつてはよく知られた公知のものである；例えばドイツ国特許出願公開明細書第2,306,738号、同第2,306,739号、同第2,429,093号、同第2,356,085号、同第2,636,684号、同第2,459,374号、同第2,547,737号、同第2,641,724号、同第2,708,276号、同第2,811,001号、及び *z. Naturforsch.*, **34b**, 1535 (1979) 参照。更に、かかるネマタイクまたは非ネマタイク物質の多くは市販されている。しかしながらまた、 R^2 が式IIのエステル基を成す式Iの化合物は純粋な状態で用いることができる。

本発明における液晶混合物は、全混合物が液晶特性を有するよう、液晶特性を有する少なくとも1種の化合物を十分な量で含まなければならな

い。混合物の成分の重量比は共晶 (eutectic) 組成に対応する。しかしながら、式Iの化合物の割合は一般に R^2 がエステル基を成す場合、自由に選ぶことができ（好ましい濃度範囲は約1～約80モルである）、 R^2 がアルキル、アルコキシまたはシアノを成す場合には約40モルまで、好ましくは約1乃至約30モル範囲である。

更に、本発明によつて提供される化合物は場合によっては光学的活性化合物例えば光学的活性ビフェニル及び／または二色性着色物質例えばアゾ、アゾキシ及びアントラキノン着色物質を含むことができる。かかる化合物の割合は所望のピッチ (pitch)、色調、消光、感度等によつて決定される。

なかでも式Iの化合物並びに他の液晶及び／または非液晶化合物及び／または二色性着色物質を含む混合物の製造はそれ自体公知の方法において、

例えば各成分の混合物を単に透明点以上の温度に加熱し、次いで冷却することによつて行われる。

また、本発明は全ての新規な化合物、混合物、用途及び本明細書に述べた発明に関するものである。

次の混合実施例1～13は好ましいネマタイク混合物の例である。混合実施例1～10は、公知の液晶混合物（基本混合物A～C）に本化合物を加えた場合に、本発明によつて提供される化合物の影響を説明するものである。 η_M/η_H は混合物の粘度（ η_M ）対用いた基本混合物の粘度（ η_H ）の比である。

基本混合物A

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエステル 5.77 重量部、

p-(5-ベンチル-2-ピリミジニル)ベンゾニトリル 5.19 重量部、

p-(5-ヘプタール-2-ピリミジニル)ベンゾニトリル 1.54 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサンカルボキシ酸 p'-シアノフェニルエステル 1.215 重量部、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボキシ酸 p'-シアノフェニルエステル 1.237 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボキシ酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 2.02 重量部、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボキシ酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 1.9.92 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ピリミジニル]ベンゾニトリル 1.1.04 重量部；

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $7.2.7\sim 7.3.0^{\circ}\text{C}$ 。

基本混合物B

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエステル 8.0.0 重量部、

p-(5-ペンチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル 7.1.9 重量部、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル 15.0.0 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 15.5.4 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 9.7.1 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 15.5.4 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 12.5.2 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 8.0.3 重量部、

トランス-p-[5-(4-ペンチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 5.7.4 重量部、

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 14.9.4 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $9.7.5^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例1

基本混合物A 90.0 重量部、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル 10.0 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $7.5.4\sim 7.5.7^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例2

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 16.5.0 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $10.4.6\sim 10.6.8^{\circ}\text{C}$ 。

基本混合物C

4'-ペンチル-4-シアノフェニル

28.3.4 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 7.9.4 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 7.2.2 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサニカルボン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 14.6.8 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 13.1.1 重量部、

基本混合物A 87.5.3 重量部、

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル 12.4.7 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $8.0.7\sim 8.1.1^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例3

基本混合物A 87.4.7 重量部、

p'-シアノフェニル-2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 12.5.3 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $7.9.7\sim 8.0.2^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例4

基本混合物A 86.8.7 重量部、

p-エトキシフェニル-2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 13.1.3 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $7.8.8\sim 7.9.1^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例5

基本混合物A 87.33重量%,

p-ブチルフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート12.67重量%;

融点<-10℃; 透明点73.3~73.6℃。

混合実施例6

基本混合物A 91.73重量%,

2-エチル-6-ペンチルトランス-デカリン8.27重量%;

融点<-10℃; 透明点61.7~62.5℃;

 $\eta_M / \eta_H = 0.783$ 。混合実施例7

基本混合物C 91.73重量%,

2-エチル-6-ペンチルトランス-デカリン8.27重量%;

融点<-10℃; 透明点83.4~86.2℃;

%

融点<-10℃; 透明点74.0~74.4℃。

混合実施例11

p-ブチル安息香酸p'-シアノフェニルエシテル8.00重量%、

p-(5-ペンチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル7.20重量%、

p-(5-ヘブチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル16.00重量%、

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸p-(エトキシ)フェニルエステル29.07重量%、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル6.22重量%、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル13.62重量%、

 $\eta_M / \eta_H = 0.80$ 。混合実施例8

基本混合物B 91.73重量%、

2-エチル-6-ペンチルトランス-デカリン8.27重量%;

融点<-10℃; 透明点89.7~91.4℃;

 $\eta_M / \eta_H = 0.63$ 。混合実施例9

基本混合物A 90.80重量%、

2-エチル-6-ヘブチルトランス-デカリン9.20重量%;

融点<-10℃; 透明点62.0~62.7℃;

 $\eta_M / \eta_H = 0.771$ 。混合実施例10

基本混合物A 88.87重量%、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル11.13重量%

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル19.89重量%;

融点<-10℃; 透明点70.4~70.5℃、

混合実施例12

4'-ヘブチル-4-シアノビフェニル22.97重量%、

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸p-(エトキシ)フェニルエステル24.24重量%、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸p-(メトキシ)フェニルエステル21.33重量%、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル5.18重量%、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル11.35重量%

る、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.93 重量部；

融点 $< -10^{\circ}\text{C}$ ；透明点 $70.6 \sim 70.7^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例 13

トランス-4-ブチルシクロヘキサノールカルボン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 22.19 重量部、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサノールカルボン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 20.18 重量部、

p-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-エチル]-ベンジニトリル 29.63 重量部、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル 4.31 重量部、

2.5ミリモルの3℃に冷却した溶液に攪拌しながら3～7℃で滴下し、この混合物を一夜放置し、次に氷30g及び塩酸(1:1)30mlの混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウム35mlで1回、洗して水で洗淨した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶液を真空下で蒸発させた後、p-シアノフェニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの結晶性残質(8.6g)が得られ、このものを精製するために、シリカゲル230g上でクロマトグラフィーにかけた。ベンゼン/ヘキサン(1:1)及びベンゼンで溶離して物質8.1gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下で一定厚さになるまで乾燥した。p-シアノフェニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色

6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カル

ボン酸 p-エチルフェニルエステル 9.45 重量部、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.24 重量部；

融点 $< -10^{\circ}\text{C}$ ；透明点 $64.2 \sim 64.3^{\circ}\text{C}$ 。

本発明によつて提供される式Iの化合物の製造を次の実施例に基づいてさらに説明する。

実施例 1

2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸 6.16g(25ミリモル)を、水分を排除しながら2時間、塩化チオニル62.5mlと共に攪流下で沸騰させた。過剰量の塩化チオニルを除去した後、黄色油として酸化塩化物を得た。

無水ベンゼン10mlに溶解した酸化塩化物を無水ピリジン15ml中のp-シアノフェニル-2.99

の結晶が得られた；融点 $72.7 \sim 73.3^{\circ}\text{C}$ 、透明点 127.7°C 。

出発物質として用いた2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) カリウムtertiaryブチレート 51.6g(0.456モル)を無水トルエン1560ml中の2-ベンチルトリフェニルホスホニウムブロマイド178g(0.431モル)の懸濁液に加え、この混合物を室温で45分間攪拌し、これに無水トルエン300ml中の2-テトラロン41.9g(0.287モル)の溶液を50分間にわたつて滴下し、この混合物を3時間 $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この混合物を放冷し、氷/水1500mlに注いだ。有機相を分離し、水相をトルエンで更に2回抽出し、合流したトルエン相を水で洗淨した。硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去

した後、帯褐色の融滴液17.5gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル45.0gのカラムを通してろ過した。ヘキサン及びベンゼン/ヘキサン(1:1)で溶離し、帯黄色油として2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン53.2gを得た。

(b) 2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン53.2g、精留したアルコール27.5ml、トリメチルアミン1.4ml及びパラジウム(炭素(5%))1.44gの混合物を水素雰囲気下にて、水素添加が終了するまで(24時間)、室温で振盪した。次いで懸液をろ別し、溶液を真空下で除去した。残渣として残った2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン49.4gを高真空下で蒸留によつて精製した；無色の液体47.3g；沸点106~110℃(0.5ミリバール)。

(d) ジオキサン45.0ml中の2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物54.6g(0.223モル)の溶液を60℃に加熱し、次亜臭素酸ナトリウムの溶液(28%水酸化ナトリウム26.1ml、水20.2g及び水11.2mlに0℃で臭素51.5mlを35分以内に滴下して製造したもの)に30分以内に攪拌しながら投入させた。次いで帯褐色の混合物を30℃に加熱し、脱色に伴い発熱反応が起つた。この混合物を更に1時間反応させ、過剰量の次亜臭素酸塩を亜硫酸水素ナトリウム溶液の添加によつて還元し、これに濃塩酸10.2mlを加え、この混合物をジクロロメタンで抽出した。水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空下で溶液を蒸発させた後、帯黄色の結晶性残渣として、2-ベンチル-1,2,3,4-

(c) 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン47.3g(0.234モル)、塩化アセチル22.1(0.281モル)及び無水ジクロロメタン38.0mlの混合物に、室温で攪拌しながら、無水塩化アルミニウム37.6g(0.282モル)を1時間以内に1部づつ加え、この黄褐色の混合物を3時間蒸留下で煮沸させ、一夜放置し、次に氷/水50.0ml及び濃塩酸16.5mlの混合物に注いだ。有機層を分離し、水相を更に2回ジクロロメタンで抽出し、有機相を3N水酸化ナトリウム23.0ml及び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。帯褐色の液体として、2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物57.8gが得られ、このものを直接反応させた。

1-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の粗製の混合物57.9gが得られた。この2種の酸の混合物をヘキサン、エタノール、イソプロパノール等からくり返し再結晶して分離することができた。しかしながら更に有利には、適当な溶媒(例えばアセトン)から再結晶し、次いで加水分解(例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウムで)し、対応するアミド(後記実施例10に従つて製造したもの)を分離することである。2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは16.6.4~16.7.8℃で溶解し、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボキシアミドは11.2.9~12.3.5℃で溶解した。液晶性2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は

融点122.9~123.1℃及び透明点174.9~177.6℃を有していた；2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸は103.6~105.5℃で溶解し、このものは液晶性ではなかった。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

p-シアノフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点73.4℃、透明点123.5℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸；融点126.0~126.5℃、透明点168.4~169.5℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸；融点118.4~119.0℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ

が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン／ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定重量になるまで乾燥した。p-エトキシフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた；融点95.4~96.2℃、透明点119.0~119.4℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

p-エトキシフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点83.8℃、透明点116℃。

実施例3

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸2.0g(8.12ミリモル)を塩化チオニル20mlによつて酸塩化物に転化し、このものを無水ピ

ナフタレン-6-カルボキシアミド；融点

133.5~133.9℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボキシアミド；融点113.2~113.7℃。

実施例2

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸6.16g(25ミリモル)を塩化物に転化し、このものを無水ピリジン15ml中のp-エトキシフェノール3.45g(25ミリモル)と反応させた。粗製のp-エトキシフェニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート8.9gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル230g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン／ヘキサン(1:1)及びトルエン／ヘキサン(7:3)で溶解し、物質8.8g

ピリジン5ml中のp-エトキシチオフェノール1.234g(8.00ミリモル)と反応させた。粗製の8-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートが得られ、このものを精製するためにシリカゲル95g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン／トルエン及びトルエンで溶解し、物質2.7gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン／ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。8-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートの無色の結晶を得た；融点82℃、透明点145℃。

実施例4

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン

液2.0g(8.12ミリモル)を酸塩化物に転化し、このものを無水ピリジン5ml中のp-ブチルフェノール1.202g(8.0ミリモル)と反応させた。粗製のp-ブチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート3.0gが得られ、このものを精製するためにシリカゲル95g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)で溶離し、物質2.8gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。p-ブチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた：融点48.1℃、透明点80.7℃。

実施例5

6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カル

結晶性残液(2.6g)を精製するためにシリカゲル90g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン及びトルエンで溶離し、物質2.5gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルの無色の結晶が得られた：融点79.9℃、透明点148.0℃。

出発物質として用いた6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) 4-ベンチルシクロヘキサノン8.41g(0.5モル)、ピロリジン51.3g(0.72モル)、トルエン120ml及びp-トルエンスルホン酸0.62gの混合物を水分離器に連絡して2時間加

水ン酸1.893g(7.50ミリモル)を、水分を排除しながら、塩化チオニル15mlと共に2時間還流下で煮沸させた。過剰量の塩化チオニルを真空下で除去した後、帯黄色の液体として酸塩化物が得られた。

無水ベンゼン10mlで希釈したこの酸塩化物を無水ピリジン7.5ml中のp-シアノフェノール0.893g(7.497ミリモル)の3℃に冷却された溶液に、3~7℃で攪拌しながら滴下し、この混合物を3.5時間50~55℃に加熱し、窒素で一晩放置した。次にこの混合物を氷15g及び塩酸(1:1)15mlの混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウムで1回、そして水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空下で溶媒を除去した後得られた6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルの

無沸騰させ、分離したピロリジンを含む水を分離した。4-ベンチル-1-ピロリジニル-1-シクロヘキサンを含む残液をまず真空下で過剰量のトルエンを除去し、次に高真空下で蒸留した：沸点107~113℃(0.16ミリバール)、帯黄色の液体。

(b) 4-ベンチル-1-ピロリジニル-1-シクロヘキサン9.84g(0.444モル)及び無水トルエン315mlの混合物に、攪拌し且つ窒素雰囲気しながら1時間以内にメチルビニルケトン35.9g(0.512モル)を滴下した(温度は42℃に上昇した)。この混合物を一晩放置し、次に減流下で3時間煮沸させた。この沸騰混合物に水39.1ml中の無水酢酸ナトリウム19.6g(0.238モル)及び水酢酸39.1mlの溶液を加え、この混合物を更に8時間還流下で煮沸させた。冷却後、トルエン層を分離し、水相をトルエンで

更に2回抽出し、有機相を順次水、1 N塩酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び水で洗浄し、次に硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として、6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{9,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物(106g)が得られた。精製するために、この混合物を高真空下で蒸留した。収量：帯黄色の液体69.4g；沸点127~132℃(0.22ミリバール)。

(c) 無水エーテル450ml中の上記6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{9,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物71.2g(0.323モル)の溶液を液体アンモニア2l中のリチウム粉17.2g(2.479グラム原子)の溶液に撹拌しながら滴下し(ドライアイス・コンデンサー)、

ル-シス-デカリン-2-オンの混合物69.4g(0.312モル)に加えた。この混合物を0℃に冷却し、これに25%塩酸69.9mlを撹拌しながら2時間以内に滴下した。次いでこの混合物を室温で更に1時間撹拌し、有機相を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、合併した有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。真空下で溶液を除去した後得られたシアノヒドリン混合物(褐色油75.6g)を粗製の状態で用いた。

(e) 上記の粗製のシアノヒドリン混合物75.6g(0.303モル)を無水ピリジン81ml及び無水ベンゼン67mlに撹拌しながら溶解し、-2℃に冷却し、オキシ塩化リン42.0ml(0.460モル)及び無水ピリジン53.4mlの混合物で20分以内に滴下処理し、次に還流下で4時間煮沸させた。最初に生じた沈殿物は加熱した際に溶解したが、しかし一夜冷却した際に再び沈殿した。この

混合物を更に1時間反応させ、無水エーテル

1lで希釈し、脱色が始まるまで、塩化アンモニウム113g(2.112モル)を一部ずつ加えた。アンモニアを室温で一夜蒸発させ、この混合物を水で冷却し、濃塩酸でコンゴー酸性にした。水及び追加量のエーテルを加えた後、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として主に6-ベンチル-トランス-デカリン-2-オン及び6-ベンチル-シス-デカリン-2-オンの混合物69.4gが得られ、このものを粗製の状態で用いた。

(d) 水54ml中のシアニ化ナトリウム23.6g(0.482モル)の溶液を、密塞沸気しながら、エーテル350mlに溶解した上記の6-ベンチル-トランス-デカリン-2-オン及び6-ベンチル-

混合物を氷375gに注ぎ、エーテルで希釈し、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出した。エーテル相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空下で溶液を除去した。暗褐色油72.5gが得られ、このものは主に6-ベンチル-トランス-オクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボニトリル及び6-ベンチル-トランス-オクタヒドロ- Δ^2 -ナフタレン-2-カルボニトリル、並びに加えて対応する9,10-シス化合物からなっていた。この混合物を粗製の状態で用いた。

(f) 上記のニトリル混合物(72.5g、0.313モル)を、ジエチレングリコール355ml中の水酸化カリウム35.1g(0.625モル)の熱溶液と共に、室温通気しながら200℃(浴温)に6.5時間加熱した。その後、アンモニアの発生はほとんど終了した。この混合物を冷却し、水500

4で希釈したこのアルカリ性溶液をエーテルで3回抽出し、有機相を水で2回逆抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを蒸発させた後に得られた暗褐色油17.2gはすてた。水相(水洗液を含む)を3N硫酸でコンゴー酸性にし、沈殿または濁りを生じた。この混合物をエーテルで完全に抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。真空下で蒸発させた後、褐色の固体残渣57.6gが得られ、このものは主として6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボン酸及び6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- Δ^2 -ナフタレン-2-カルボン酸、並びに加えて対応する9,10-シス化合物からなっていた。精製するために、この残渣をトルエンに溶解し、シリカゲル300gのカラムを通してろ過した。トルエン及び1%または2%アセトンを含むトルエンで溶解し、帯褐色

の結晶性物質が合計45.9g得られ、このものを再度使用した。

(9) 不飽和炭の上記混合物(45.9g)を精溜したアルコール700mlに加温しながら溶解し、室温に冷却し、パラジウム/炭素(5%パラジウム)4.3gで処理した後、水素添加が終るまで、水素雰囲気下で振盪した(24時間)。次に触媒を濾別し、溶液を真空下で蒸発させた。帯黄褐色の結晶性残渣45.9gが得られ、このものは主として6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸からなり、加えて未反応シス異性体を含んでいた。精製するために、残渣をエーテル/ヘキサンまたはヘキサンから数回再結晶し、精製はガスクロマトグラフィー、融点及び透明点によつて追跡した。高真空下(0.01ミリバール)で昇華させた後、無色の結晶として純粋な融点6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸13.7

gが得られた；融点113.5~114.3℃、透明点165.8~167.1℃。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点62.9℃、透明点122℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点79.9℃、透明点147.6℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点76.4℃、透明点141℃(モノトロピック・スメティック[monotropic smectic]、56.5℃以下)；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点113.0~114.5℃、透明点142.2

~142.9℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点123.7~124.5℃、透明点165.0~166.0℃；

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点113.9°~114.6℃、透明点159.3~162.0℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点114.8℃、透明点162.0℃。

実施例6

実施例5と同様にして、6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸1.893g

(7.50ミリモル)を酸塩化物に転化し、このものを無水ピリジン7.5ml中のp-エトキシフェノール1.036g(7.498ミリモル)と反応させた。実施例5に述べた如く、同様の反応方法及び処理を行つた後、粗製の結晶性6-ベンチルト

ランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル 2.6 g が得られ、このものを精製するためにシリカゲル 90 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1) 及びトルエンで溶離し、物質 2.5 g が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下 (0.01 ミリバール) にて一定重量になるまで乾燥した。無色の結晶として 6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステルを得た；融点 9 0.0℃、透明点 14 2.6℃。

実施例 7

実施例 5 と同様にして、6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 1.893 g (7.50 ミリモル) を塩化物に転化し、このものを無水ビリジン 7.5 ml 中の p-エチルフェノール 0.916

透明点 4 8.9℃ (モノトロピック・スメタイク、5 6.5℃以下)；

6-エチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル；融点 5 6.4℃、透明点 5 7.5℃；

6-プロピルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル；融点 7 4.9 ~ 7 5.4℃、透明点 8 8.0℃；

6-ブチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-(エチル)フェニルエステル；融点 6 6.9℃、透明点 8 4.5℃；

6-ヘプチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル；融点 6 6.0℃；

6-ヘプチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル；融点 5 6.4℃、透明点 9 4.8℃ (モノトロピック・スメタイ

特開昭 57-54130 (27)

ク (7.498 ミリモル) と反応させた。同様な反応方法及び処理後、粗製の結晶性 6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル 2.5 g が得られ、このものを精製するために、シリカゲル 90 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1) で溶離し、物質 2.3 g が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサン及びヘキサンで再結晶し、高真空下 (0.01 ミリバール) にて一定重量になるまで乾燥した。無色の結晶として 6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステルを得た；融点 5 4.1℃、透明点 9 5.4℃。

上記同様の方法で、次の化合物を製造することができた：

6-メチルトランスーデカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル；融点 5 9.5℃、

5 4.4℃以下)。

実施例 8

6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボキシアミド 8.95 g (35.60 ミリモル) を無水ビリジン 94 ml に懸濁させ、攪拌しながらベンゼンスルホンクロライド 12.94 g (73.29 ミリモル) で処理した。透明になつた溶液を室温で一晩放置し、次に氷 190 g 及び塩酸 (1:1) 180 ml の混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出した。エーテル溶液を水で洗浄して中性にし、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で蒸発させた。希黄色油として粗製の 6-ベンチルトランスーデカリン-2-カルボニトリル 11.0 g が得られ、このものは後に結晶し、そして精製するために、シリカゲル 200 g 上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン 30%、40% 及び 50% を含むヘキサン/トルエン混合物で溶離し、物

質8.1gが得られ、このものを一定の融点になるまでヘキサンから再結晶し、次に高真空下で蒸留した：沸点115～120℃(0.02ミリバール)。無色の結晶として、融点41.9℃の6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボニトリルを得た。

出発物質として用いた6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた：

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸に加えて、未だそのシス異性体を含む実施例5で得られた母液酸31.0g(0.123モル)を実施例5と同様にして、塩化チオニル133mlにより酸塩化物に誘導した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、このものを無水ジクロロメタン100mlで希釈し、この溶液をアンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン465mlの

溶液に攪拌し且つ冷却しながら滴下した。アンモニアガスを使い2.5時間導入し、この混合物を高真空下で蒸発乾固させ、水530ml及びエーテル500mlで処理し、室温で30分間攪拌した。沈殿物を吸引濾別し、水及びエーテルで洗浄し、そして乾燥した。6-フェニルトランス-デカリン-2-カルボキシアミド8.9gが得られ、このものを精製するために、ジオキサンから再結晶し、高真空下で昇華させた：無色の結晶、融点211.6～212.7℃。このエーテル溶液から、くり返し再結晶して(ガスクロマトグラフィーによつて調製)、更にトランス-アミド1.1gが得られ、母液をエーテルから再結晶して、無色の結晶(融点126.7～128.0℃)として6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボキシアミドを得た。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボニトリル；融点34.7℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボニトリル；融点63.8℃；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボキシアミド；融点224.6～225.0℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボキシアミド；融点225.0～226.0℃；

6-エチル-シス-デカリン-2-カルボキシアミド；融点129.5～131.5℃；

6-プロピル-シス-デカリン-2-カルボキシアミド；融点126.6～127.1℃。

実施例9

6-ペンチル-2-バレリルトランス-デカリン3.478g(11.89ミリモル)、無水エタノール11.4ml及びヒドラジン水和物1.339g(26.75ミリモル)の混合物を加温しながら溶

解させ、一夜放置した。ジエチレングリコール12.2ml及び水酸化カリウム1.8g(32.08ミリモル)の添加後、この混合物を下降コンデンサーの下で2時間200℃(浴温)に加熱し、この温度で1.5時間放置した。留出物及び残液を合わせ、水25mlで処理し、エーテルで抽出した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を高真空下で蒸発させた後、粗製の2,6-ジペンチルトランス-デカリン3.35gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル90g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで蒸留して物質1.74gが得られ、このものを高真空下にて、145℃/0.03ミリバールで蒸留した。融点47.8℃の2,6-ジペンチルトランス-デカリンの無色の結晶を得た。

出発物質として用いた6-ペンチル-2-バレリルトランス-デカリンは次の如くして製造す

ることができた：

無水エーテル7ml中のマグネシウム0.513g(21.10ミリグラム原子)の懸濁液に臭化ノブチル2.890g(21.09ミリモル)及び無水エーテル3.5mlの混合物を滴下して、グリニアール溶液を製造した。マグネシウムが溶解した後、無水エーテル7ml中の6-ペンチルトランスデカリン-2-カルボニトリル(実施例8に従って製造したもの)4.301g(17.57モル)の溶液を攪拌しながら35~37℃で滴下し、この混合物を還流下で7時間煮沸させ、そして一夜放置した。次にメタノール3.326g(0.104モル)を滴下し、30分間攪拌した後、生じた沈殿物を吸引が別し、無水エーテルで十分に洗浄した。次いで伊散中に塩化水素ガスを、0℃に冷却しながら1時間導入し、この混合物を濃縮乾燥させた。帯褐色の濁った油として6-ペンチル-2-パレ

リルトランスデカリンのイミン塩化物5.9gを得た。このものを水50mlと共に30分間50℃に加熱し、油として6-ペンチル-2-パレリルトランスデカリンが分離し、このものは後に結晶した。この混合物をエーテルで抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。帯褐色の結晶する油5.3gが残り、このものを精製するために、再結晶(例えばヘキサン)することができた。かくして融点47.0~48.5℃の6-ペンチル-2-パレリルトランスデカリンの無色の結晶を得た。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

2-エチル-6-プロピルトランスデカリン；融点90℃/0.007ミリバール；

2-エチル-6-ペンチルトランスデカリン；融点110℃/0.007ミリバール；

2-エチル-6-ヘプチルトランスデカリン；融点140℃/0.007ミリバール；

6-エチル-2-プロピオニルトランスデカリン；液体；

6-エチル-2-パレリルトランスデカリン；油；

6'-エチル-2-ヘプタノイルトランスデカリン；結晶性。

実施例10

2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド2.605g(10.6ミリモル)を無水ピリジン40mlに懸濁させ、攪拌しながらベンゼンスルホンクロライド2.86g(16.2ミリモル)で処理した。透明になつたこの溶液を室温で一晩放置し、次に氷50g及び濃塩酸40mlの混合物に注ぎ、ジクロロメタンで完全に抽出した。有機相を水で洗浄し

て中性にし、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で蒸発させた。帯黄色油として粗製の2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル2.390gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル90g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)及びトルエンで溶離し、帯黄色油2.35gが得られ、このものは-10℃で結晶化した。この溶液を-10℃に冷却して少量のエタノールから、一定の融点になるまで結晶化させ、沈殿した結晶から母液を分離した(例えばデカンテーション、ピペット操作またはろフィルターを過す方法による)。次にこのものを高真空下(0.01ミリバール)で一定重量になるまで乾燥した。2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリルの無色の結晶(または無色の油)を得た；融点18.2℃。

出発物質として用いた2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた:

実施例1に従つて得られた2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸7.4 g (30.0ミリモル)を実施例1に述べた如くして塩化チオニル68 mlで酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、酸塩化物をジクロロメタン100 mlで希釈し、この溶液を攪拌し且つ冷却しながら、アンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン200 mlの溶液に滴下した。追加のアンモニアガスを更に2時間導入し、この混合物を真空下で蒸発乾燥させ、水200 mlで処理し、30分間振盪し、沈殿物を吸引分離し、水で洗浄し、そして乾燥した。粗製の2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド7.66 gが得ら

れ、このものを精製するために、ジオキサンから再結晶し、高真空下(0.01ミリバール)で昇華させた; 無色の結晶; 融点166.4~167.8℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた:

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル; 融点36.5℃;

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド; 融点133.5~133.9℃。

実施例11

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸(実施例5に従つて製造したもの)2.10 g (10ミリモル)を無水塩化メチレン30 mlに溶解し、無水塩化メチレン20 ml中の4-ベンチル-1-シクロヘキサノール1.87 g (11ミリモル)の溶液で処理した。次いで、4-(ジ

メチルアミノ)ピリジン0.20 g (1.637ミリモル)を加え、5℃に冷却した後、攪拌しながら固体のジシクロヘキシルカルボジイミド2.48 g (12.02ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。2℃で1時間そして室温で1.25時間後、沈殿物を吸引分離し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。溶液を真空下で蒸発させ、粗製の6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル4.80 gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル90 g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)で溶解し、物質3.22 gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定重量になるまで乾燥した。無色の結晶として6-エチルトランス-

デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステルを得た; 融点50.4℃、透明点86.3℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた:

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル; 融点62.2~65.4℃; 透明点109.3℃。

実施例12

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸(実施例5に従つて製造したもの)0.952 g (3.99ミリモル)を、トランス-4-ヒドロキシシクロヘキサノールカルボニトリル0.500 g (3.99ミリモル)及び4-(ジメチルアミノ)ピリジン0.081 g (0.663ミリモル)と共に、無水塩化メチレン10 mlに溶解し、次にこの冷却

した溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド
0.992g (4.801ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。
2℃で1時間そして室温で1.25時間後、沈殿物を吸引し別し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。溶液を真空下で蒸発させ、粗製の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノシクロヘキシルエステル1.831gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル50g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン及びトルエン/0.5または1%アセトンで溶離し、物質1.240gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。融点103.3℃の無色の結晶として、6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-

-シアノ-1-シクロヘキシル・エステルを得た。

実施例13

実施例5に従って得られた粗製の6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸を精製するために、また対応する6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを有利に製造することができた：

粗製の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸3.144g (12.5ミリモル)を実施例5に述べた方法と同様にして酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを真空下で除去した後、粗製の酸塩化物を無水塩化メチレン15mlに溶解し、無水塩化メチレン35ml中のアニリン2.56g (27.5ミリモル)の冷却された溶液に撹拌しながら滴下し、アニリン塩酸塩の沈殿が直ちに生じた。室温で2.5時間撹拌した後、この混合物を水50mlで処理し、塩化メチレンで完全に

抽出した。有機抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。粗製の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドの結晶性残渣を例えば一定の融点になるまで且つガスクロマトグラフィーにおいて不純物が消滅するまでエタノールから再結晶した。かくして純粋で無色の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを得た；融点177.9~178.6℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた。

6-メチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点188.2~189.4℃；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点189.4~190.8℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点194.5~196.3℃；

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点185.7~186.7℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点171.9~173.0℃。

このアニリドを加水分解によつて、例えばエチレングリコール中の水酸化カリウムによつて沸点で加水分解し、次いで酸性にして、純粋な6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸に転化することができた。

特許出願人 エフ・ホフマン・ラ・ロシュ・
ウント・コンパニー・アクチエ
ングゼルシャフト

代理人 弁理士 小田 昌 平 吉

第 1 頁の続き

特開57- 54130(22)

①Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 62/08		7188—4H
63/49		6526—4H
63/68		6526—4H
69/013		6556—4H
69/017		6556—4H
103/19		7375—4H
103/22		7375—4H
103/26		7375—4H
121/46		7731—4H
121/60		7731—4H
121/75		7731—4H
153/07		7142—4H
C 09 K 3/34		7229—4H
G 02 F 1/13		7448—2H
G 09 F 9/00		6865—5C

優先権主張 ②1981年 5 月27日③スイス(C
H)④3482/81 - 5

⑦発 明 者 マルティン・シャット
スイス国4411ゼルテイスベルク
・リースタラーシュトラッセ77
⑦発 明 者 アロイス・ヴィリガー
スイス国バーゼル・イムエツテ
・インガーホーフ 5